

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 4 日
Date of Application:

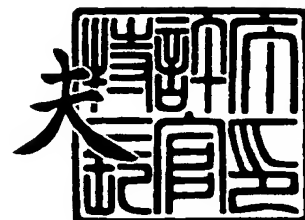
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 0 7 8 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 0 7 8 0]

出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究所
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P007027

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

 【氏名】 高須 貴子

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

 【氏名】 山崎 寛子

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

 【氏名】 瀬尾 哲史

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

 【氏名】 野村 亮二

【特許出願人】

 【識別番号】 000153878

 【氏名又は名称】 株式会社半導体エネルギー研究所

 【代表者】 山崎 舜平

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 002543

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

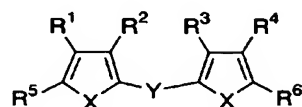
【発明の名称】 電界発光素子及びそれを用いた電気器具

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 [化 1] で示される少なくとも一種の化合物が含まれている電界発光素子。

【化 1】

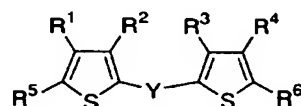


(式中、Xは硫黄原子、酸素原子、あるいはアルキル基もしくはアリーレン基を持つ窒素原子を示し、Yはアリーレン基を示し、R¹からR⁶はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示す。)

【請求項 2】

一般式 [化 2] で示されるジチエニルアリーレン誘導体が含まれている電界発光素子。

【化 2】

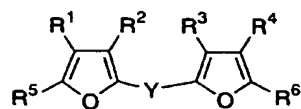


(式中、Yはアリーレン基を示し、R¹からR⁶はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示す。)

【請求項 3】

一般式 [化 3] で示されるジフリルアリーレン誘導体が含まれている電界発光素子。

【化 3】

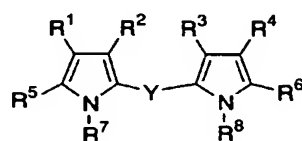


(式中、Yはアリーレン基を示し、R¹からR⁶はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示す。)

【請求項 4】

一般式〔化 4〕で示されるジピロリルアリーレン誘導体が含まれている電界発光素子。

【化 4】



(式中、Yはアリーレン基を示し、R¹からR⁶はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示し、R⁷とR⁸はアルキル基、あるいはアリール基を示す。)

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の電界発光素子を用いたことを特徴とする電気器具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、陽極と陰極との間にエレクトロルミネッセンス（以下、「EL」と記す。）と呼ばれる現象により発光する薄膜を挟んだ構造からなる素子（以下、「電界発光素子」と記す。）を基体上に備えた表示装置に係る技術分野に属する。

【0002】

【従来の技術】

映像表示用ディスプレイは、近代生活には欠かせない発光素子の一つであり、いわゆるテレビモニターに始まり、近年急速に発展した液晶ディスプレイや、今後の発展が期待されている有機ELディスプレイなど、用途に合わせて様々な形態をとる。なかでも有機ELディスプレイは、次世代のフラットパネルディスプレイ素子として最も注目されている。

【0003】

有機ELディスプレイを構成する電界発光素子の発光機構は、電極間に発光体組成物から構成される発光層を設置して電流を流すことにより、陰極から注入された電子および陽極から注入された正孔が発光層の発光中心で再結合して分子励起子を形成し、その分子励起子が基底状態に戻る際に放出する光子を利用するものである。従って、有機薄膜に効率よく正孔と電子を注入することが効率の良い発光素子を作製するための必要条件の一つである。

【0004】

典型的な電界発光素子の動作条件では、元来電気抵抗の高い有機薄膜に100 mA/cm²前後の電流が注入されている。このような高密度の電流注入を実現するためには、陽極からの正孔注入障壁と陰極からの電子注入障壁を可能な限り小さくする必要がある。すなわち、陰極としては仕事関数の小さな金属を用い、陽極としては逆に仕事関数の大きい電極を選ばなければならない。陰極に関しては、さまざまな金属、あるいは合金を選択することによって、仕事関数を事実上任意に制御することが可能である。これに対し、一般的な電界発光素子では、陽極には透明性が求められるため、透明な導電性酸化物に限られるのが現状であり、安定性や透明度、抵抗率などを考慮すると、現時点ではインジウム－錫酸化物（以下、「ITO」と記す）に代表される幾つかの酸化物導電膜を選ばざるを得ない。ITO膜の仕事関数は成膜時の履歴や表面処理によってある程度変化させることができるが、このような手法には限界がある。これが正孔注入障壁を低減させることを阻害している。

【0005】

ITO陽極からの正孔注入障壁を低減させる一つの手法として、ITO膜上にバッファ層を挿入することが知られている。バッファ層のイオン化ポテンシャル

を最適化することによって、正孔注入障壁を下げることができる。このようなバッファ層を正孔注入層と言う。正孔注入層として機能するものとしては、大まかに分類すると金属酸化物、低分子有機化合物、および高分子系化合物とに分けられる。金属酸化物の例としては、酸化バナジウムや酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウムなどが知られている（非特許文献 1、2）。低分子有機化合物の例としては、*m*-MTDA TA に代表されるスターバースト型アミン（非特許文献 3）や金属フタロシアニン（特許文献 1、非特許文献 4）などが挙げられる。一方高分子系化合物材料としては、ポリアニリン（非特許文献 5）やポリチオフェン誘導体（非特許文献 6）などの共役高分子が知られている。前記した材料を正孔注入層として用いることにより、正孔注入障壁が低減し、効率よく正孔が注入され、その結果、電界発光素子の効率や寿命が向上し、駆動電圧も低下させることができる（非特許文献）。

【非特許文献 1】

S. Tokito, et al., J. Phys. D 1996、29、2750-2753

【非特許文献 2】

黒坂剛孝ら、信学技報、1998、98、63-68

【非特許文献 3】

Y. Shirota, et al., Appl. Phys. Lett. 1994、65、807-809

【特許文献 1】

S. A. VanSlyke, et al., U.S. Patent、No. 4,720,432

【非特許文献 4】

S. A. VanSlyke, et al., Appl. Phys. Lett. 1996、69、2160-2162

【非特許文献 5】

Y. Yang, et al., Appl. Phys. Lett. 1994、64、1245-1247

【非特許文献 6】

S. A. Carter, et al., Appl. Phys. Lett.
. 1997, 70, 2067-2069

【0006】

これらの中で最も頻繁に利用されているものは、スターバースト型アミンや金属フタロシアニンに代表される低分子化合物と、ポリアニリンやポリアニリンなどの高分子材料である（例えば特許文献 5、6 参照）。これらの材料は正孔注入材料として優れた特性を示すものの、多くの場合着色しており、このため素子の発光面自身が着色するという欠点を有する。従って、可視部に吸収の無い、あるいは吸収強度の小さな正孔注入材料を用いた電界発光素子が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、可視部に吸収の無い、あるいは吸収強度の小さな材料を用い、正孔注入性に優れた電界発光素子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

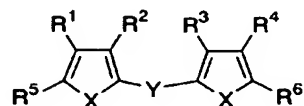
本発明は、下記（1）から（5）の各構成を有する。

【0009】

（1）一般式【化 5】で示される少なくとも一種の化合物が含まれている電界発光素子である。

【0010】

【化 5】



【0011】

（式中、Xは硫黄原子、酸素原子、あるいはアルキル基もしくはアリーレン基を持つ窒素原子を示し、Yはアリーレン基を示し、R¹からR⁶はそれぞれ独立に、

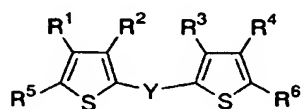
水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示す。)

【0012】

(2) 一般式 [化6] で示されるジチエニルアリーレン誘導体が含まれている電界発光素子である。

【0013】

【化6】



【0014】

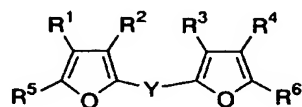
(式中、Yはアリーレン基を示し、R¹からR⁶はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示す。)

【0015】

(3) 一般式 [化7] で示されるジフリルアリーレン誘導体が含まれている電界発光素子である。

【0016】

【化7】



【0017】

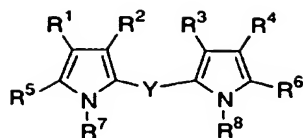
(式中、Yはアリーレン基を示し、R¹からR⁶はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示す。)

【0018】

(4) 一般式 [化8] で示されるジピロリルアリーレン誘導体が含まれている電界発光素子である。

【0019】

【化8】



【0020】

(式中、Yはアリーレン基を示し、R¹からR⁶はそれぞれ独立に、水素原子、アリーール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示し、R⁷とR⁸はアルキル基、あるいはアリーール基を示す。)

【0021】

(5) 上記一般式【化5】から【化8】に示される化合物が用いられている電界発光素子によって構成される電気器具である。

【0022】

上記一般式【化5】から【化8】で表される化合物は、イオン化ポテンシャルの低い電子過剰型芳香環であるチオフエン、フラン、ピロール基二つをフェニレン環などの共役分子に導入したものである。このように設計された分子は低いイオン化ポテンシャルを持つことが期待される。特にR¹からR⁶がアルコキシ基などの電子供与性置換基の場合、さらに小さなイオン化ポテンシャルを持つ分子を提供することができる。従って、優れた正孔注入性、あるいは正孔輸送性を示すことが期待される。このような分子設計に基づき本発明では、上記一般式【化5】から【化8】に示す化合物を電界発光素子に用いることを提唱する。

【0023】

本発明者らは、これら一連の化合物を詳細に検討した結果、可視領域における吸収強度が小さく、かつイオン化ポテンシャルが小さいことを見出した。さらにこれらの化合物を電界発光素子に応用した結果、実施例に示すように、優れた正孔注入特性を有する電界発光素子が作製可能であることを見出した。

【0024】

【発明の実施の形態】

〔実施の形態 1〕

本実施の形態では、本発明を実施するに適した化合物の構造を示す。一般式〔化 5〕で示される化合物において、X は硫黄原子、酸素原子、もしくはアルキル基あるいはアリール基を有する窒素原子である。ここでアルキル基とは、炭素数 1 から 4 までの脂肪族炭化水素基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基など）、あるいは炭素数 4 から 6 までの脂環式炭化水素基（シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など）を指す。アリール基とは、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基などの芳香族基であり、これらの芳香族基は水素原子が炭化水素基やアルコキシ基などによって置換されていても良い。一般式〔化 5〕から〔化 8〕で示される化合物において、Y は芳香族置換基を示す。より具体的にはフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、ピレニレン基などの芳香族基であり、これらの芳香族基は水素原子が炭化水素基やアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基などによって置換されていても良い。また、Y はヘテロ芳香族基であっても良い。具体的には、ピリジル基、インドリル基、カルバゾリル基、チエニル基、フリル基、などが挙げられる。

【0025】

一般式〔化 5〕から〔化 8〕で示される化合物において、R¹、R²、R³、R⁴ は水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、あるいはハロゲン原子を示す。ここでアルキル基とは、炭素数 1 から 6 までの脂肪族炭化水素基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基など）、あるいは炭素数 4 から 6 までの脂環式炭化水素基（シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など）を指す。アリール基とは、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基などの芳香族基であり、これらの芳香族基は水素原子が炭化水素基やアルコキシ基などによって置換されていても良い。または、ヘテロ芳香族基であっても良い。具体的には、ピリジル基、インドリル基、カルバゾリル基、チエニル基、フリル基、などが挙げられる。ジアルキルアミノ基とは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ

イソプロピルアミノ基などを示す。ジアリールアミノ基とは、ジフェニルアミノ基やジナフチルアミノ基などの置換基を示し、これらの置換基中の芳香環はアルキル基やアルコキシ基などによって置換されていても良い。R¹、R²、R³、R⁴で示される置換基は、電子供与性置換基であることがより好ましく、例えばメトキシ基やエトキシ基、ヘキシルオキシ基などのアルコキシ基や、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などのアミノ基、炭素数6以下のチオアルコキシ基などを導入することによって分子のイオン化ポテンシャルをさらに低下させることができる。また、R¹とR²の置換位置、あるいはR³とR⁴の位置でベンゼン環などのアリール基と縮合してもよい。さらに好ましくは、R¹とR²、あるいはR³とR⁴はヘテロ原子を介して該当するチオフェン環、フラン環、あるいはピロール環と結合され、かつ環構造を形成するのが良い。これは実施例で示すように、環構造を形成することにより、分子のバンドギャップが小さくなり、このため、化合物の酸化電位、すなわちイオン化ポテンシャルが減少し、かつ吸収と発光は赤色シフトする。これにより、正孔注入性や正孔輸送性が向上する。

【0026】

R⁵とR⁶は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、あるいは分岐構造を持つアルキル基、フェニル基やアントリル基、ナフチル基、ピリジル基、チエニル基などの芳香族置換基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、あるいはハロゲン原子を示す。これらの置換基はカルボニル基、カルボキシ基を介して該当する芳香環と結合していても良い。アルキル基、ならびに芳香族置換基は珪素原子を介して該当するチオフェン環、フラン環、あるいはピロール環と結合されても良い。好ましくは水素原子以外の電子供与性置換基であり、たとえばアルコキシ基やアミノ基、チオアルコキシ基を導入することによって分子のイオン化ポテンシャルをさらに低下させることができる。また、水素原子以外の置換基を導入することで、該当するヘテロ芳香環の酸化重合を抑制することができる。

【0027】

R⁷とR⁸は水素原子、アルキル基、あるいはアリール基を指す。ここでアルキ

ル基とは、炭素数1から4までの脂肪族炭化水素基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基など）、あるいは炭素数4から6までの脂環式炭化水素基（シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など）を指す。アリール基とは、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基などの芳香族基であり、これらの芳香族基は水素原子が炭化水素基やアルコキシ基などによって置換されていても良い。

【0028】

〔実施の形態2〕

本実施の形態では、上記一般式〔化5〕から〔化8〕で示される化合物を用いた電界発光素子の基本構造を、図1を用いて説明する。なお、本発明の実施で示す素子構造は、陰極と陽極間に正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を設けたものであるが、本発明はこれに限定するものではなく、種々の電界発光素子構造、例えば、陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／陰極、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔ブロッキング層／電子輸送層／陰極、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔ブロッキング層／電子輸送層／電子注入層／陰極等の構造でも構わない。これらの電界発光素子において、正孔注入層、正孔輸送層、または発光層に前記化合物を用いることができる。

【0029】

図1において、11は電界発光素子を支持する基板であり、ガラス、石英、透明プラスチックなどからなるものを用いることができる。12は陽極であり、仕事関数の大きい（仕事関数4.0 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陽極材料の具体例としては、ITO、酸化インジウムに2～20[%]の酸化亜鉛（ZnO）を混合したIZO（indium zinc oxide）の他、金（Au）、白金（Pt）、ニッケル（Ni）、タングステン（W）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、銅（Cu）、パラジウム（Pd）、または金属材料の窒化物（TiN）等を用いることができる。

【0030】

13は正孔注入材料であり、本発明で提唱する材料、すなわち一般式[化5]から[化8]に示す材料を用いることとする。14は正孔輸送材料であり、公知の材料を用いることができる。典型的な例としては、芳香族アミン系化合物であり、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル(以下、 α -NPDと示す)や、4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(以下、TDATAと示す)、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-トリフェニルアミン(以下、MTDATAと示す)などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。15は発光層であり、既知のものでも良く、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq₃と示す)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Almq₃と示す)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[η]-キノリナト)ベリリウム(以下、BeBq₂と示す)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-(4-ヒドロキシ-ビフェニル)-アルミニウム(以下、BALqと示す)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾラト]亜鉛(以下、Zn(BOX)₂と示す)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾチアゾラト]亜鉛(以下、Zn(BTZ)₂と示す)などの金属錯体の他、各種蛍光色素が有効である。なお、実施例で示すように、本発明で提唱する化合物、すなわち一般式[化5]から[化8]に示す材料は発光性も有しており、発光層15で使用することもできる。

16は電子輸送層であり、公知材料を使用することが可能である。具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(以下、Alq₃と記す)に代表されるような、キノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体やその混合配位子錯体などが好ましい。さらに、金属錯体以外にも、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(以下、PBDと示す)、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(以下、OXD-7と示す)などのオキサジアゾール誘導体、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾール(以下、TAZと示す)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-

エチルフェニル) - 5 - (4-ビフェニリル) - 1, 2, 4-トリアゾール (以下、p-EtTAZと示す) などのトリアゾール誘導体、バソフェナントロリン (以下、BPhenと示す)、バソキュプロイン (以下、BCPと示す) などのフェナントロリン誘導体を用いることができる。

【0031】

図1で示した素子においては、これらの各機能層の上に陰極17が形成される。陰極としては仕事関数の小さい金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などがよい。具体的には、1族または2族の典型元素、すなわちLiやCs等のアルカリ金属、およびMg、Ca、Sr等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金 (Mg:Ag、Al:Li) や化合物 (LiF、CsF、CaF₂) の他、希土類金属を含む遷移金属を用いて形成することができるが、Al、Ag、ITO等の金属 (合金を含む) との積層により形成することもできる。

【0032】

なお、上述した陽極材料及び陰極材料は、蒸着法、スパッタリング法等によって形成される。膜厚は、1.0～500nmとするのが好ましい。

【0033】

図1に示した電界発光素子の電極間に通電することにより、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が再結合し、発光に至る。

【0034】

〔実施の形態3〕

本実施の形態では、あらかじめTF Tが搭載された基板上に作製する電界発光素子について図2を用いて説明する。

【0035】

図2 (A) に示す画素構成において、101はデータ信号線、102はゲート信号線、103は電源線、104はスイッチング用のTF T (スイッチングTF Tという。以下、同じ)、105は電荷保持用のコンデンサ、106は発光素子に電流を供給するための駆動用TF T (駆動TF Tという。以下、同じ)、107は駆動TF Tのドレインに接続された画素電極であり、画素電極107は発光素子の陽極として機能する。また、112は対向電極であり、対向電極112は

発光素子の陰極として機能する。

【0036】

このときのA-A'における切断面に相当する図面を図2(B)に示す。図2(B)において、110は基体であり、ガラス基体、石英基体、プラスチック基体その他の透光性基体を用いることができる。基体110の上には半導体プロセスを用いて駆動TF T106が形成される。また、駆動TF T106に接続されるように形成された画素電極107の端部及び少なくとも駆動TF T及びスイッチングTF Tを覆い隠すように、格子状にパターン化された絶縁体108が設けられる。

【0037】

これら画素電極107の上には、一般式[化5]から[化8]で示される化合物を用いて正孔注入層111a~111cが形成され、その後発光層をはじめとする機能層114a~114cが積層される。その後、陰極として機能する対向電極112及びパッシベーション膜113が設けられる。機能層114a~114cは、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層、電子阻止層、その他のキャリアの再結合に寄与する有機化合物もしくは無機化合物またはこれらの積層体を指す。これらの各層には、実施の形態2で挙げたような一連の化合物を用いることができる。

【0038】

また、対向電極112としては、周期表の1族もしくは2族に属する元素を含むアルミニウム膜もしくは銀薄膜等を用いることができるが、本実施の形態の場合、発光層を含む機能層114a~114cから発した光を透過するため、膜厚を50nm以下にすることが望ましい。また、パッシベーション膜113としては、窒化シリコン膜、窒化アルミニウム膜、ダイヤモンドライクカーボン膜その他の水分や酸素に高いブロッキング性を示す絶縁膜を用いることができる。

【0039】

[実施の形態4]

本実施の形態では、あらかじめTF Tが搭載された基板上に作製する電界発光

素子の一例を、図3を用いて説明する。

【0040】

図3 (A) に示す画素構成において、201はデータ信号線、202はゲート信号線、203は電源線、204はスイッチングTFT、205は電荷保持用のコンデンサ、206は駆動TFT、207は駆動TFTのドレイン電極、208は駆動TFTのドレイン電極に接続された画素電極であり、画素電極208は発光素子の陽極として機能する。この画素電極208は、発光層から発した光が透過しうるように、可視光に対して透明な導電膜を用いることが好ましく、ITO（酸化インジウムと酸化スズの化合物）や酸化インジウムと酸化亜鉛の化合物といった酸化物導電膜を用いることが好ましい。また、212は、対向電極であり、対向電極512は発光素子の陰極として機能する。

【0041】

A-A'における切断面に相当する図面を図3 (B) に示す。図3 (B) において、210は基体であり、ガラス基体、石英基体、プラスチック基体その他の透光性基体を用いることができる。基体210の上には半導体プロセスを用いて駆動TFT 206が形成される。また、駆動TFT 206に接続されるように形成された画素電極208の端部及び少なくとも駆動TFT及びスイッチングTFTを覆い隠すように、格子状にパターン化された絶縁体209が設けられる。

【0042】

これら画素電極208の上には一般式[化5]から[化8]で示される化合物を用いて正孔注入層211a～211cが形成される。その後発光層をはじめとする機能層214a～214cが積層される。機能層214a～214cは、キャリア注入層、キャリア輸送層、キャリア阻止層、発光層その他のキャリアの再結合に寄与する有機化合物もしくは無機化合物またはこれらの積層体を指す。この機能層214a～214cの積層構造及び材料は、公知の材料を用いても良い。

【0043】

また、対向電極212としては、周期表の1族もしくは2族に属する元素を含むアルミニウム膜もしくは銀薄膜等を用いることができる。また、パッシベーシ

ョン膜 513 としては、窒化シリコン膜、窒化アルミニウム膜、ダイヤモンドライクカーボン膜その他の水分や酸素に高いブロッキング性を示す絶縁膜を用いることができる。

【0044】

〔実施の形態 5〕

本実施の形態では、本発明で提唱する材料、すなわち一般式 [化 5] から [化 8] に示す材料を用いる電界発光素子において、蛍光材料（以下、ドーパントともいう）をドーピングすることによって白色の発光を得るために使用する素子の基本構造を示す。なおこの素子構造は、実施の形態 2 および 3 で示したような、あらかじめ TFT が搭載された基板上に適用することも可能である。

【0045】

図 4 (A) において、301 は基板であり、ガラスに限らず石英やプラスチック基板を用いることもできる。301 の上に透明導電性膜である ITO からなる陽極 302 が形成される。その後、一般式 [化 5] から [化 8] で示される青色発光化合物を蒸着によって成膜するが、その際、前記青色発光化合物 311 から放出される蛍光を吸収して緑色に発光するドーパント（緑）312 と、同様に前記青色発光化合物 311 から放出される蛍光を吸収して赤色に発光するドーパント（赤）313 を共蒸着する。ドーパントとしては既存の材料を用いることができ、具体的にはキナクリドン、ジアルキルキナクリドン、ルブレン、ペリレン、DPT、DCM などの他、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウムや 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン-白金錯体等の三重項発光可能な有機金属化合物などが挙げられる。これにより、ドーパント（312、313）がドーピングされた発光層が ITO 上に形成される。

【0046】

この後に、陰極 320 をスパッタ法や蒸着法によって形成する。なお、図 4 (A) で示した構造は、白色電界発光素子の最も基礎的な構造の一つである。従って、発光層以外に正孔注入層や正孔輸送層、電子輸送層、あるいは電子注入層を導入することも可能である。

【0047】

図4で示した発光素子では、青色発光化合物311から発光される青色光のみならず、ドーパント(312、313)が青色光を吸収して再発光する緑色と赤色の発光が観測される。この三原色を同時に発光させることによって、白色の発光を得ることができる。

【0048】

その他にも、図4(B)、図4(C)に示す様な素子構造とすることによって白色の発光を得ることができる。

【0049】

すなわち、図4(B)に示す構造は、基板上に前記青色発光化合物311から放出される蛍光を吸収して緑色に発光する蛍光材料からなる色変換層(緑)332と、同様に前記青色発光化合物311から放出される蛍光を吸収して赤色に発光する蛍光材料からなる色変換層(赤)333をパターンニングして、その上に絶縁膜321を形成し、さらに陽極302をパターンニングした後、前記青色発光化合物311を形成し、その上に陰極320を形成することにより得られる。なお、この場合、陽極302は透光性を有し、陰極320は遮光性を有するため、基板301側から白色発光が得られる。

【0050】

また、図4(C)に示す構造は、基板上に陽極302をパターンニングした後、前記青色発光化合物311を形成し、その上に陰極320が形成される。一方、対向基板330上には、前記青色発光化合物311から放出される蛍光を吸収して緑色に発光する蛍光材料からなる色変換層(緑)332と、同様に前記青色発光化合物311から放出される蛍光を吸収して赤色に発光する蛍光材料からなる色変換層(赤)333がパターンニングされており、この対向基板330と基板301とを貼り合わせるにより得られる。なお、この場合、陽極302は遮光性を有し、陰極320は透光性を有するため、対向基板330側から白色発光が得られる。

【0051】

本実施の形態に示す白色発光を呈する電界発光素子は、照明器具等に用いるこ

とができ、これらの照明器具も、本発明に含むものとする。

【0052】

〔実施の形態6〕

本発明を実施して得た発光素子を表示部に組み込むことによって電子機器を作製することができる。電子機器としては、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ（ヘッドマウントディスプレイ）、ナビゲーションシステム、音響再生装置（カーオーディオ、オーディオコンポ等）、ノート型パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末（モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等）、記録媒体を備えた画像再生装置（具体的にはDigital Versatile Disc（DVD）等の記録媒体を再生し、その画像を表示するディスプレイを備えた装置）などが挙げられる。それらの電子機器の具体例を図5に示す。

【0053】

図5（A）はテレビであり、筐体2001、支持台2002、表示部2003、スピーカー部2004、ビデオ入力端子2005等を含む。本発明は表示部2003に適用することができる。なお、パソコン用、TV放送受信用、広告表示用などの全ての情報表示用のテレビが含まれる。

【0054】

図5（B）はデジタルカメラであり、本体2101、表示部2102、受像部2103、操作キー2104、外部接続ポート2105、シャッター2106等を含む。本発明は、表示部2102に適用することができる。

【0055】

図5（C）はノート型パーソナルコンピュータであり、本体2201、筐体2202、表示部2203、キーボード2204、外部接続ポート2205、ポインティングマウス2206等を含む。本発明は、表示部2203に適用することができる。

【0056】

図5（D）はモバイルコンピュータであり、本体2301、表示部2302、スイッチ2303、操作キー2304、赤外線ポート2305等を含む。本発明

は、表示部 2302 に適用することができる。

【0057】

図5(E)は記録媒体を備えた携帯型の画像再生装置(具体的にはDVD再生装置)であり、本体2401、筐体2402、表示部A2403、表示部B2404、記録媒体(DVD等)読み込み部2405、操作キー2406、スピーカ一部2407等を含む。表示部A2403は主として画像情報を表示し、表示部B2404は主として文字情報を表示するが、本発明は表示部A、B2403、2404に適用することができる。なお、記録媒体を備えた画像再生装置には家庭用ゲーム機器なども含まれる。

【0058】

図5(F)はゴーグル型ディスプレイ(ヘッドマウントディスプレイ)であり、本体2501、表示部2502、アーム部2503を含む。本発明は、表示部2502に適用することができる。

【0059】

図5(G)はビデオカメラであり、本体2601、表示部2602、筐体2603、外部接続ポート2604、リモコン受信部2605、受像部2606、バッテリー2607、音声入力部2608、操作キー2609等を含む。本発明は、表示部2602に適用することができる。

【0060】

図5(H)は携帯電話であり、本体2701、筐体2702、表示部2703、音声入力部2704、音声出力部2705、操作キー2706、外部接続ポート2707、アンテナ2708等を含む。本発明は、表示部2703に適用することができる。なお、表示部2703は黒色の背景に白色の文字を表示することで携帯電話の消費電流を抑えることができる。

【0061】

以上の様に、本発明を実施して得た発光装置は、あらゆる電子機器の表示部として用いても良い。

【0062】

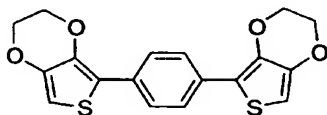
【実施例】

〔実施例 1〕

本実施例では、一般式〔化 5〕から〔化 8〕で示される化合物の代表として、下式〔化 9〕で示される 1, 4-ジ(3, 4-エチレンジオキシ-2-チエニル)ベンゼンを発光材料として用いて電界発光素子を作製した。作製した素子構造は以下のとおりである。ITO 基板上に銅フタロシアニン(以下、「CuPc」と記す。)を正孔注入層として成膜し、その上に正孔輸送材料である NPB を成膜した。さらに、〔化 9〕で示される化合物を発光層として成膜した。この後、電子輸送材料である BCP、電子注入材料である CaF、ならびにアルミニウム陰極を形成した。いずれの膜も蒸着法によって形成した。正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の膜厚は各々、200 Å、300 Å、200 Å、300 Å、20 Å であった。

【0063】

〔化 9〕



【0064】

作製した素子の電圧-輝度曲線を図 6 に示す。5 V 付近から発光が開始し、最高輝度約 1000 cd/m² が達成された。この時の色度座標は $x = 0.15$ 、 $y = 0.14$ であり、純度の高い青色の発光が確認された。

【0065】

〔実施例 2〕

本実施例では、一般式〔化 5〕から〔化 8〕で示される化合物の代表として、上述した化合物〔化 9〕である 1, 4-ジ(3, 4-エチレンジオキシ-2-チエニル)ベンゼンを正孔注入材料として用いて電界発光素子を作製した。作製した素子構造は以下のとおりである。ITO 基板上に〔化 9〕を成膜し、その上に正孔輸送材料である NPB を成膜した。さらに Alq₃ を発光材料かつ電子輸送材料として成膜し、この後、CaF、ならびにアルミニウム陰極を形成した。いずれの膜も蒸着法によって形成した。正孔注入層、正孔輸送層、発光層(電子輸

送層を兼ねる)、電子注入層の膜圧は各々、200 Å、300 Å、500 Å、25 Åであった。

【0066】

作製した素子の電圧-輝度曲線を図7(A)に示す。3.5 Vから発光が開始し、9 Vにおいて約10000 cd/m²が達成された。式[化9]で示される化合物の代わりにCuPcを正孔注入材料として用いた場合の電圧-輝度曲線を図7(B)に示す。[化9]を用いた時と殆ど代わらない特性を示している。すなわち、式[化9]で示される化合物の正孔注入特性はCuPcのそれに匹敵すると言える。これは式[化9]で示される化合物のイオン化ポテンシャルが小さいことに起因するものと思われる。

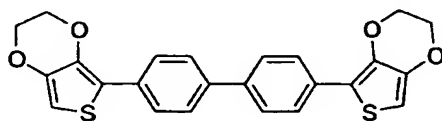
【0067】

〔実施例3〕

本実施例では、一般式[化5]から[化8]で示される化合物の代表として、下式[化10]で示される4,4'-ジ(3,4-エチレンジオキシー-2-チエニル)ビフェニルを正孔注入材料として用いて電界発光素子を作製した。作製した素子構造は以下のとおりである。ITO基板上に式[化10]で表される化合物を成膜し、その上に正孔輸送材料であるNPBを成膜した。さらにAlq₃を発光材料かつ電子輸送材料として成膜し、この後、CaF、ならびにアルミニウム陰極を形成した。いずれの膜も蒸着法によって形成した。正孔注入層、正孔輸送層、発光層(電子輸送層を兼ねる)、電子注入層の膜圧は各々、200 Å、300 Å、500 Å、20 Åであった。

【0068】

【化10】



【0069】

本素子の初期特性の内、電圧-輝度曲線を図8(A)に示す。3 V付近から発光が開始し、9 Vにおいて約10000 cd/m²が達成された。式[化10]で

表される化合物の代わりに CuPc を正孔注入材料として用いた場合の電圧－輝度曲線を図 8 (B) に示す。[化 10] を用いた時と殆ど代わらない特性を示している。すなわち、[化 10] の正孔注入特性は CuPc のそれに匹敵すると言える。

【0070】

〔実施例 4〕

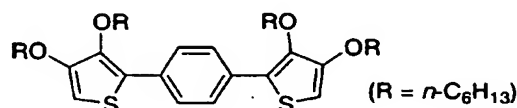
実施例 1 から 3 で示したように、化合物 [化 9] ならびに [化 10] は電界発光素子のための材料として、特に正孔注入材料として優れた特性を示す。これらの結果が示すように、本発明で提唱する化合物、すなわち一般式 [化 5] から [化 8] で表される化合物においては、 R^1 と R^2 、および R^3 と R^4 で環構造を形成していることが好ましい。これは環構造を形成することで分子全体の有効共役長が拡張するからである。これを以下の実施例で示す。

【0071】

図 9 は 1, 4-ジ (3, 4-エチレンジオキシ-2-チエニル) ベンゼン ([化 9]) とその類縁体である、1, 4-ビス (3, 4-ジヘキシルオキシ-2-チエニル) ベンゼンの紫外－可視吸収スペクトルである。1, 4-ビス (3, 4-ジヘキシルオキシ-2-チエニル) ベンゼンの構造を [化 11] に示す。前者の吸収極大は 380 nm に見られるのに対し、後者のそれは 300 nm に観測され、環構造を有する [化 9] がより拡張された共役系を有していることが分かる。なお、図 9 で示すように、[化 9] の可視光領域における吸収強度は非常に小さく、これは従来の正孔注入材料と比べて著しく異なる点である。

【0072】

【化 11】



【0073】

さらにサイクリックボルタンメトリーの測定結果からも、[化 9] が、より拡張された共役系を有していることが示される。サイクリックボルタンメトリーの

測定は、アセトニトリルを溶媒として用い、過塩素酸テトラブチルアンモニウムを支持電解質として用いて行った。作用電極、ならびに対極は白金である。また、参照電極は銀／塩化銀を用いた。[化9]の酸化電位は1.20V (vs. Ag/Ag⁺)であるのに対し、[化11]の酸化電位は1.68Vであり、後者がより酸化しにくくなっていることが分かる。従って、一般式[化5]から[化8]で表される一連の化合物において、R¹とR²、およびR³とR⁴で環構造を形成していることが好ましく、このことは本実施例の結果からも支持される。

【0074】

【発明の効果】

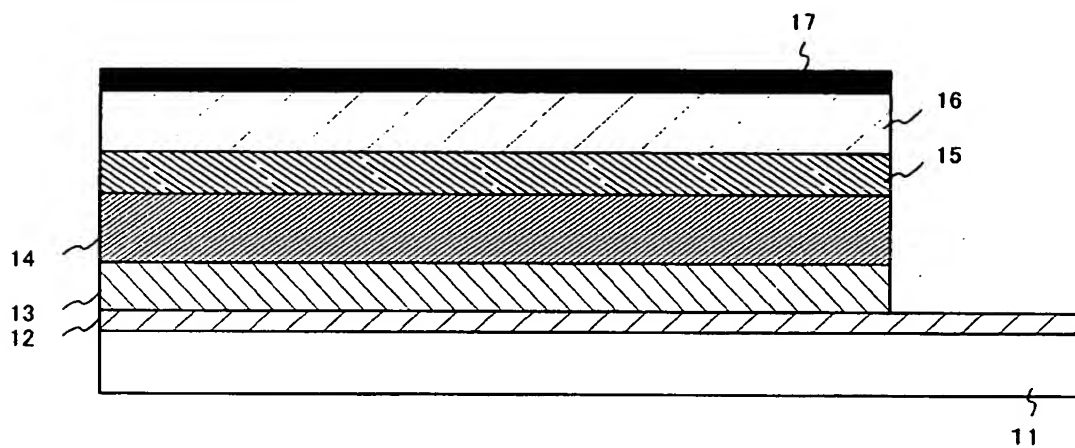
本発明で提唱する有機材料は可視部における吸収が小さく、また、イオン化ポテンシャルが小さいことが特徴である。これを電界発光素子に応用することにより、正孔注入性に優れた電界発光素子を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

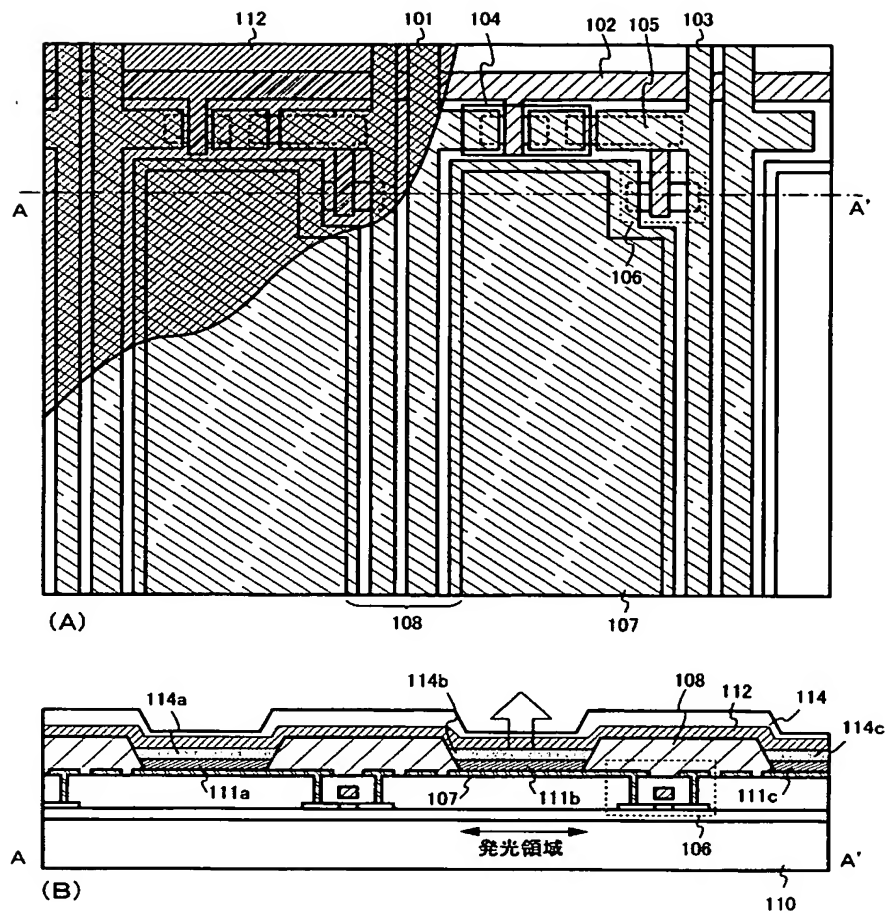
- 【図1】 本発明を実施して作製しうる電界発光素子の構造図。
- 【図2】 本発明を実施して作製しうる発光装置の図。
- 【図3】 本発明を実施して作製しうる発光装置の図。
- 【図4】 本発明を実施して得られる白色発光装置の基本構造の図。
- 【図5】 本発明を実施して得られる発光装置を備えた電子機器の一例を示す図。
- 【図6】 本発明を実施して得られる発光装置の電圧－輝度曲線。
- 【図7】 本発明を実施して得られる発光装置の電圧－輝度曲線。
- 【図8】 本発明を実施して得られる発光装置の電圧－輝度曲線。
- 【図9】 本発明を実施する際に用いる有機材料の紫外－可視スペクトル。

【書類名】 図面

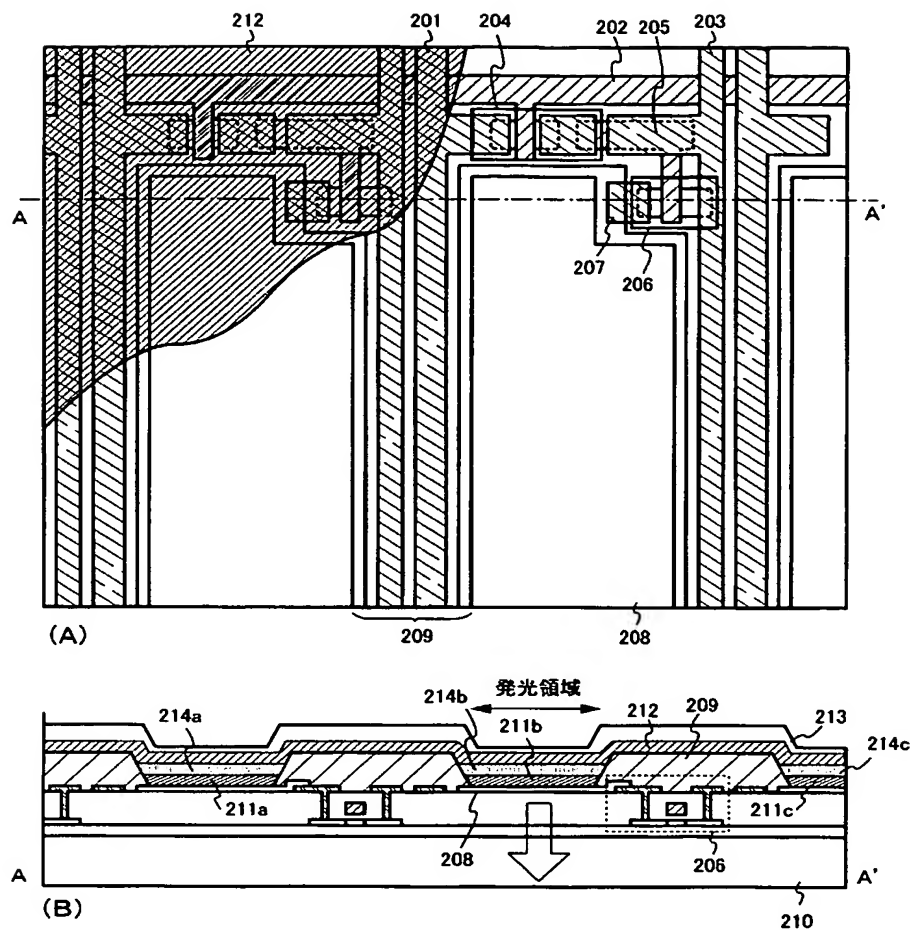
【図 1】



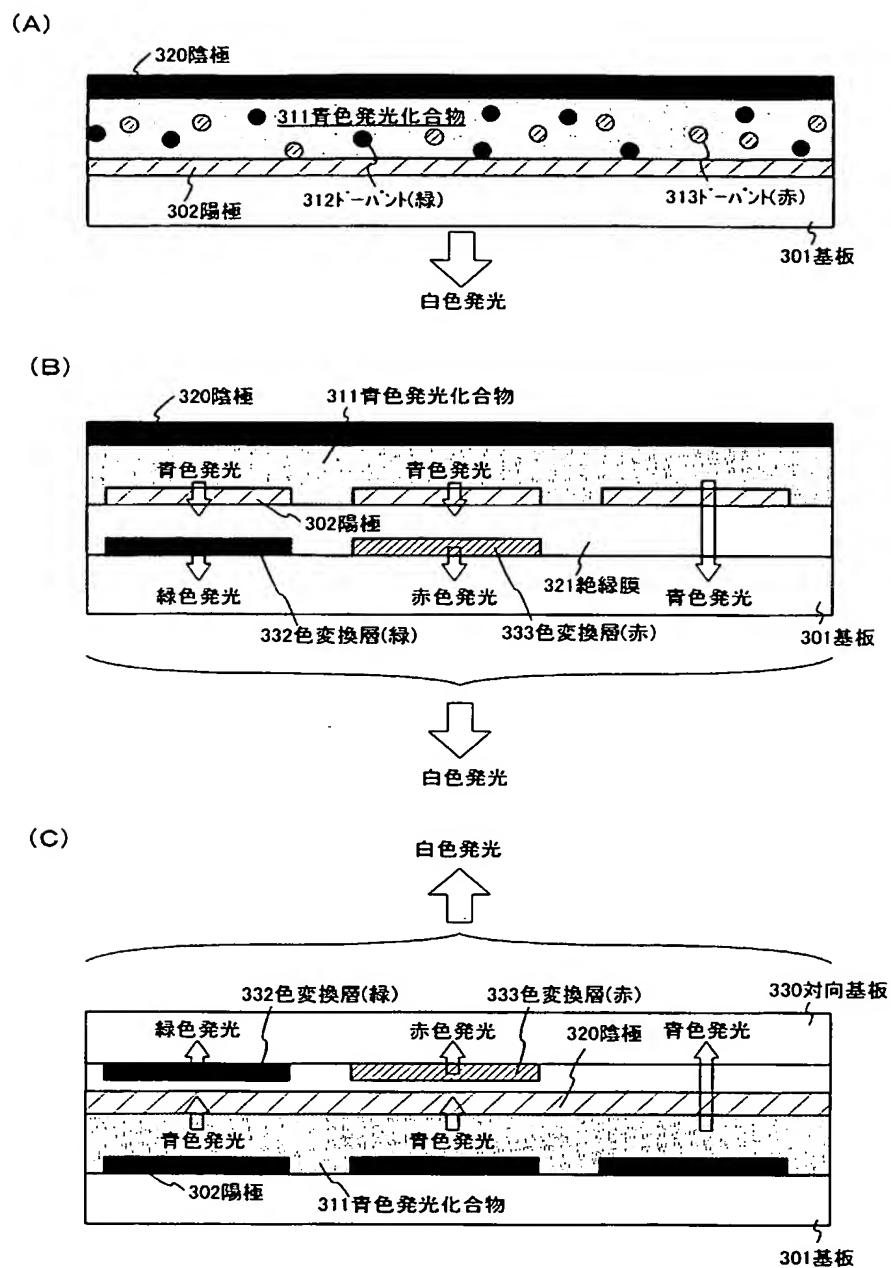
【図 2】



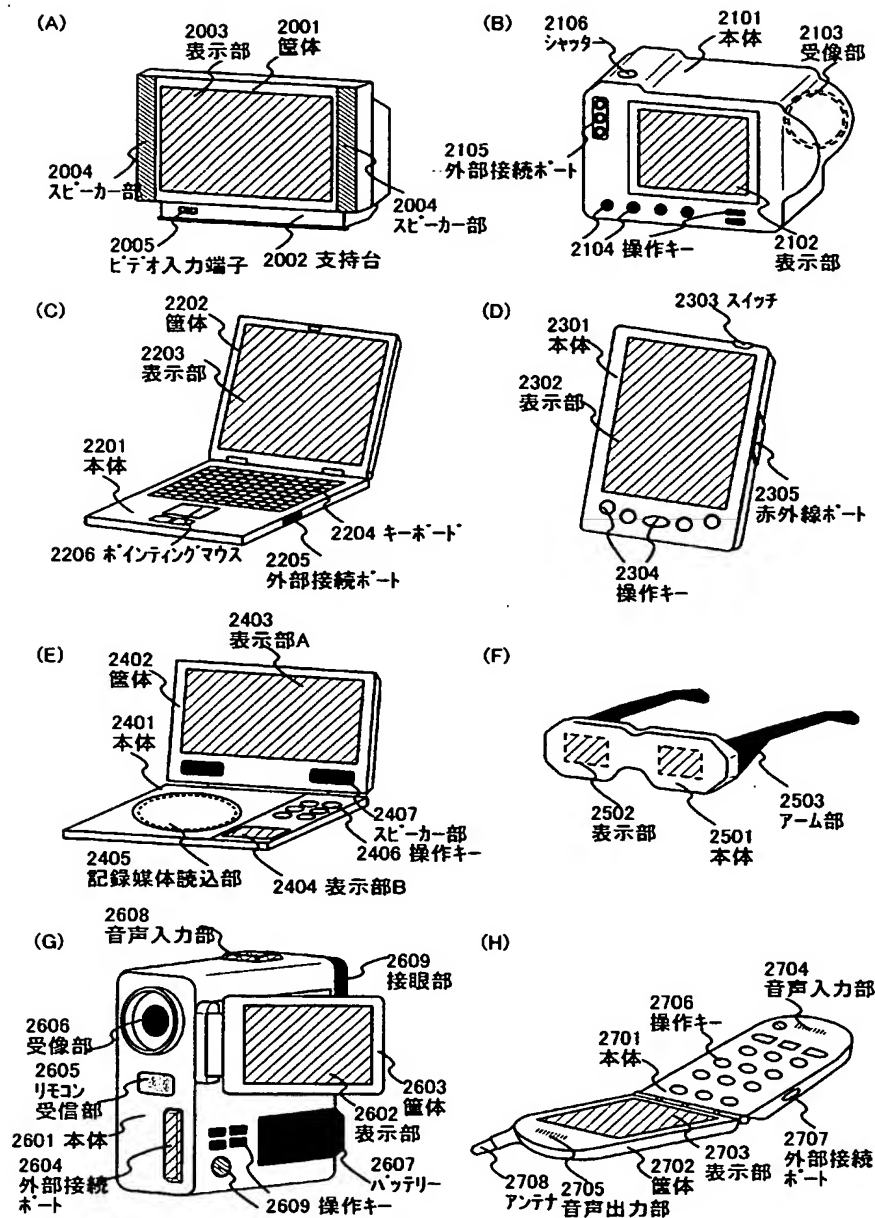
【図 3】



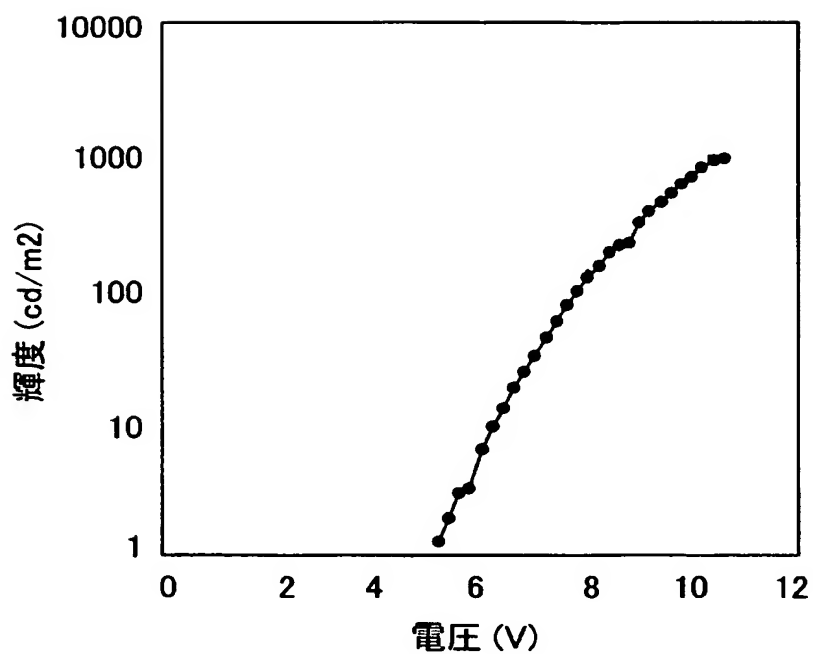
【図 4】



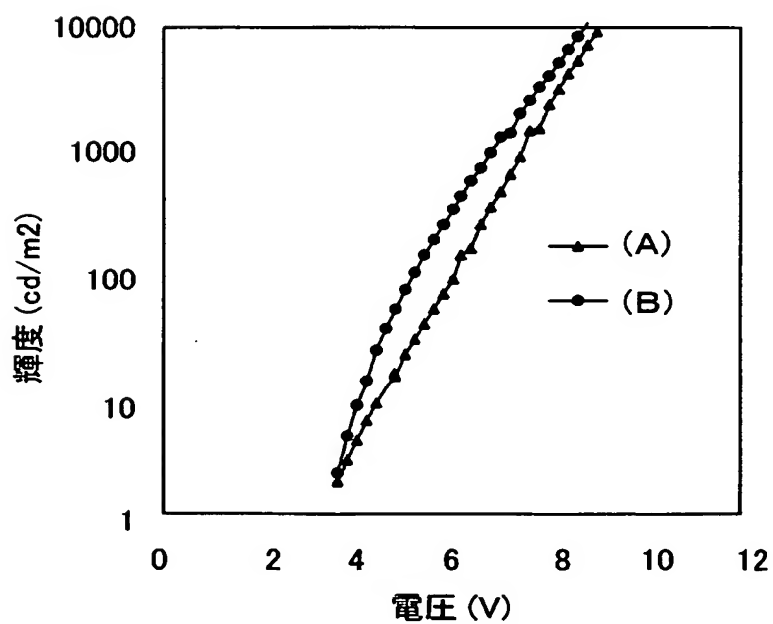
【図 5】



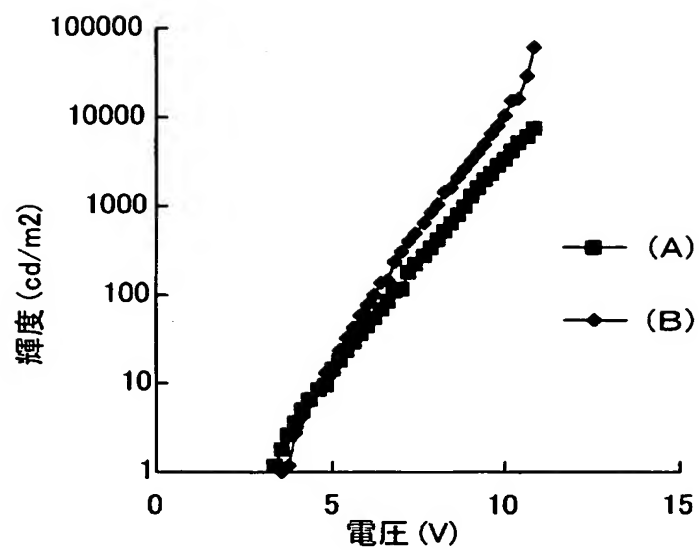
【図 6】



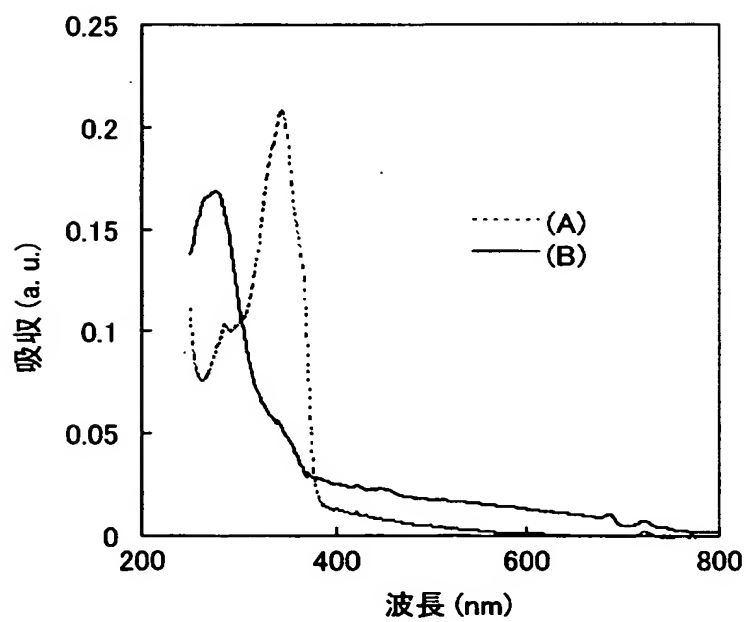
【図 7】



【図 8】



【図 9】



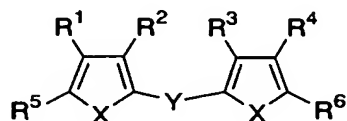
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視部に吸収の無い、あるいは吸収強度の小さな材料を用い、正孔注入性に優れた電界発光素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 チオフェン環やフラン環、ピロール環という元来イオン化ポテンシャルの低い二つの電子過剰型芳香環がフェニレン環などの共役置換基によって介された分子（例えば、一般式〔化1〕で示される化合物）を用いて電界発光素子を作製することによって、優れたホール注入性を有する電界発光素子を提供する。

【化1】



（式中、Xは硫黄原子、酸素原子、あるいはアルキル基もしくはアリーレン基を持つ窒素原子を示し、Yはアリーレン基を示し、R¹からR⁶はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示す。）

【選択図】 図8

特願 2 0 0 3 - 0 7 0 7 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 5 3 8 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

氏 名

株式会社半導体エネルギー研究所